

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-175030  
(43)Date of publication of application : 29.06.2001

---

(51)Int.Cl. G03G 9/087  
G03G 9/08

---

(21)Application number : 11-361045 (71)Applicant : KONICA CORP  
(22)Date of filing : 20.12.1999 (72)Inventor : YAMADA HIROYUKI  
YAMAZAKI HIROSHI  
SHIRASE AKIZO  
KOUNO MASANORI

---

## (54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electrostatic charge image developing toner having improved anti-offsetting property to a heating member, excellent in fixability and capable of forming a stable image over a long period of time and a method for producing the toner.

**SOLUTION:** In the electrostatic charge image developing toner obtained by subjecting at least resin particles and releasing agent particles to salting-out/ fusion, the resin comprises a low molecular weight component having a peak or a shoulder in the range of 1,500–20,000 in the molecular weight distribution of the resin measured by GPC and a high molecular weight component having a peak or a shoulder in the range of 50,000–500,000, the acid value of the resin is 5–50 mgKOH/g and the acid value of the releasing agent is 5–50 mgKOH/g.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成成分とする高分子量成分であり、且つ、該低分子量成分を構成する単量体の構成比と該高分子量成分を構成する単量体の構成比が下記式3、4、5に示す条件を満足することを特徴とする静電荷現像用トナー。

$$(式3) \quad 1. 5 \geq L_A / H_A \geq 0. 5$$

$$(式4) \quad 1. 5 \geq L_B / H_B \geq 0. 5$$

$$(式5) \quad 1. 5 \geq L_C / H_C \geq 0. 5$$

式3中のLAは低分子量成分を構成するスチレン系単量体のモル比を、HAは高分子量成分を構成するスチレン系単量体のモル比を示す。式4中のLBは低分子量成分を構成する(メタ)アクリル酸エステル単量体のモル比を、HBは高分子量成分を構成する(メタ)アクリル酸エステル単量体のモル比を示す。式5中のLCは低分子量成分を構成する酸基を有するビニル系単量体のモル比を、HCは高分子量成分を構成する酸基を有するビニル系単量体のモル比を示す。

【請求項10】少なくとも樹脂粒子及び着色剤粒子を塗布/融着させて得られる静電荷現像用トナーの製造方法に於いて、樹脂粒子が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1、500～20、000の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成成分とする低分子量成分とのモル比を50～500、0.00～500、0.00の範囲にピーク又はショルダーを有する低分子量成分とのモル比を示す。

【発明の詳細な説明】  
【0001】  
【発明の属する技術分野】本発明は静電荷現像用トナー(以下、単にトナーとも言う)及びその製造方法に関するものである。また、本発明は電子写真法、静電印刷法、静電記録法等の画像形成方法における静電荷像を顕像化するための静電荷現像用トナー及びその製造方法に関するものである。

【0002】  
【従来の技術】近年、市場から高画質化の要請が高まり、高画質化に有利な小粒径でシャープな粒度分布を持つトナーを低成本で製造することが要求されてきて いる。

【0003】従来のトナーは、粉碎法により製造され たが小粒径でシャープな粒度分布をもったトナーを低コストで製造することは困難であった。

【0004】近年、小粒径でシャープな粒度分布をもつたトナーを低成本で製造可能なことから、懸濁重合法、分散重合法、乳化合型重合法等を用いた重合トナ

ーの製造方法が盛んに提案されている(例えば、乳化合型重合法によるトナーの製造方法としては、特開昭63-186253号公報、特開平6-329947号公報、特開平9-96919号公報等に記載されている)。

【0005】中でも乳化重合粒子を使用し、少なくとも重合粒子及び着色剤粒子で凝集体を形成した後に融着させてトナーを製造する乳化合型重合トナーは、その製造方法の特性上、非球形の小粒径トナーが製造出来るため、球形トナーが得られる懸濁重合トナーと比較してクリーニング性に優れてい。

【0006】しかし、乳化合型重合法により製造されたトナーは、乳化重合で得られた低分子量成分及び高分子量成分を塗布/融着させてトナーを製造するので高分子量成分を含んだトナー粒子を形成出来るが、高分子量成分はトナー粒子表面には非常に微細な状態で存在することになり、耐ホットオフセット性能を改良し、定着部材への巻き付きを防止するだけの機能を持たせることができなかった。

【0007】すなわち、耐ホットオフセット性能を改良するには、定着部材にトナー粒子が直接接触する構成の熱ロール定着方式では、トナー粒子の表面近傍に定着部材に対する接着性の低い素材、いわゆる高分子量成分を存在させ、定着部材への巻き付きを防止させることができない。

【0008】従来の紹介法により製造されたトナーは、例えば、高分子量成分を有する樹脂と低分子量成分を有する樹脂をブレンドし、熱をかけて溶融し、溶融物を粉碎して製造するので、トナー粒子表面に高分子量成分及3.4、5に示す条件を満足することを特徴とする静電荷現像用トナーの製造方法。

【0009】又、定着オフセットを防止するための手段として、トナー粒子中に離型剤を含有させても、從来公

知の乳化合型重合法により製造された重合トナーは、離型剤が当該重合トナー粒子中に均一に存在してしま 3.4、5に示す条件を満足することを特徴とする静電荷現像用トナー。

【0010】  
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、静電荷現像用トナーに於いて、定着加熱部材に対する耐ホットオフセット性能を改良し定着性に優れた、長期に亘って安定した画像を形成することの出来るトナー及びその製造方法を提供するものである。

【0011】  
【課題を解決するための手段】本発明の課題は下記構成を採ることによって達成される。

【0012】(1)少なくとも樹脂粒子及び離型剤粒子を塗布/融着させて得られる静電荷現像用トナーに於いて、樹脂粒子が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1、500～20、000の範囲にピーク又はショルダーを有する低分子量成分と50、000～500、000の範囲にピーク又はショルダーを有する高分子量成分からなる樹脂粒子と50、000～500、000の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成成分とする低分子量成分とのモル比を5～50mg KOH/g で1、500～20、000の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成成分とのモル比をH/Cとし、該高分子量成分を構成する单量体の構成比が下記式3、4、5に示す条件を満足することを特徴とする静電荷現像用トナー。

5  
ルダーを有する低分子量成分と50、000～500、000の範囲にピーク又はショルダーを有する高分子量成分からなる樹脂粒子と50、000～500、000の範囲にピーク又はショルダーを有する高分子量成分からなる樹脂粒子及び着色剤粒子であり、且つ、該低分子量成分からなる樹脂粒子及び着色剤粒子であることを特徴とする静電荷現像用トナー。

【0013】(2)少なくとも樹脂粒子及び離型剤粒子を塗布/融着させて得られる静電荷現像用トナーの製造方法に於いて、樹脂粒子が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1、500～20、000の範囲にピーク又はショルダーを有する高分子量成分からなる樹脂粒子であり、且ついずれかの樹脂粒子の酸価が5～50mg KOH/g であることを特徴とする静電荷現像用トナー。

【0014】(3)少なくとも樹脂粒子及び離型剤粒子を塗布/融着させて得られる静電荷現像用トナーに於いて、樹脂が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1、500～20、000の範囲にピーク又はショルダーを有する低分子量成分と50、000～500、000の範囲にピーク又はショルダーを有する高分子量成分からなる樹脂粒子及び着色剤粒子を塗布/融着させて得られる静電荷現像用トナーに於いて、樹脂が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1、500～20、000の範囲にピーク又はショルダーを有する低分子量成分と50、000～500、000の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成成分とする低分子量成分とのモル比をH/Cとす

ることになり、耐ホットオフセット性能を改良し、定着部材への巻き付きを防止するだけの機能を持たせることができない。

【0015】(式1)  $5 \geq A_{VW} / AVR \geq 1$

(4)少くとも樹脂粒子及び離型剤粒子を塗布/融着させて得られる静電荷現像用トナーの製造方法に於いて、樹脂粒子が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1、500～20、000の範囲にピーク又はショルダーを有する低分子量成分と50、000～500、000の範囲にピーク又はショルダーを有する低分子量成分からなる樹脂粒子と50、000～500、000の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成成分とする低分子量成分とのモル比をL/Cとし、該高分子量成分を構成する单量体の構成比が下記式2に示す条件を満足することを特徴とする静電荷現像用トナー。

【0016】(式2)  $2.0 \geq L_C / H_C \geq 0.1$

(8)少くとも樹脂粒子及び着色剤粒子を塗布/融着させて得られる静電荷現像用トナーの製造方法に於いて、樹脂粒子が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1、500～20、000の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成成分とする低分子量成分とのモル比をB/Cとし、該高分子量成分を構成する单量体の構成比が下記式3に示す条件を満足することを特徴とする静電荷現像用トナー。

【0017】(式3)  $1. 5 \geq L_A / H_A \geq 0. 5$

(9)少くとも樹脂粒子及び着色剤粒子を塗布/融着させて得られる静電荷現像用トナーに於いて、樹脂が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1、500～20、000の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成成分とする低分子量成分とのモル比をD/Cとし、該高分子量成分を構成する单量体の構成比が下記式4に示す条件を満足することを特徴とする静電荷現像用トナー。

【0018】(式4)  $1. 5 \geq L_B / H_B \geq 0. 5$

(10)少くとも樹脂粒子及び着色剤粒子を塗布/融着させて得られる静電荷現像用トナーに於いて、樹脂が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1、500～20、000の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成成分とする低分子量成分とのモル比をE/Cとし、該高分子量成分を構成する单量体の構成比が下記式5に示す条件を満足することを特徴とする静電荷現像用トナー。

【0019】(式5)  $1. 5 \geq L_C / H_C \geq 0. 5$

6  
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、静電荷現像用トナーに於いて、定着加熱部材に対する耐ホットオフセット性能を改良し定着性に優れた、長期に亘って安定した画像を形成することの出来るトナー及びその製造方法を提供するものである。

【0020】又、定着オフセット性能を改良し、定着部材への巻き付きを十分防止することが出来なかった。

【0021】  
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、静電荷現像用トナーに於いて、定着加熱部材に対する耐ホットオフセット性能を改良し定着性に優れた、長期に亘って安定した画像を形成することの出来るトナー及びその製造方法を提供するものである。

【0022】  
【課題を解決するための手段】本発明の課題は下記構成を採ることによって達成される。

7  
ピーカー又はショルダーを有する低分子量成分からなる樹脂粒子と50、000～500、000の範囲にピーク又はショルダーを有する高分子量成分からなる樹脂粒子及び着色剤粒子を塗布/融着させて得られる静電荷現像用トナーに於いて、樹脂が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1、500～20、000の範囲にピーク又はショルダーを有する低分子量成分を構成する酸基を有するビニル系単量体を構成成分とする低分子量成分とのモル比をH/Cとし、該高分子量成分を構成する单量体の構成比が下記式3に示す条件を満足することを特徴とする静電荷現像用トナー。

【0023】(式3)  $1. 5 \geq L_A / H_A \geq 0. 5$

(8)少くとも樹脂粒子及び着色剤粒子を塗布/融着させて得られる静電荷現像用トナーの製造方法に於いて、樹脂粒子が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1、500～20、000の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成成分とする低分子量成分とのモル比をL/Cとし、該高分子量成分を構成する单量体の構成比が下記式4に示す条件を満足することを特徴とする静電荷現像用トナー。

【0024】(式4)  $1. 5 \geq L_B / H_B \geq 0. 5$

(9)少くとも樹脂粒子及び着色剤粒子を塗布/融着させて得られる静電荷現像用トナーに於いて、樹脂が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1、500～20、000の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成成分とする低分子量成分とのモル比をD/Cとし、該高分子量成分を構成する单量体の構成比が下記式5に示す条件を満足することを特徴とする静電荷現像用トナー。

【0025】(式5)  $1. 5 \geq L_C / H_C \geq 0. 5$

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、静電荷現像用トナーに於いて、定着加熱部材に対する耐ホットオフセット性能を改良し定着性に優れた、長期に亘って安定した画像を形成することの出来るトナー及びその製造方法を提供するものである。

【0026】又、定着オフセット性能を改良し、定着部材への巻き付きを十分防止することが出来なかった。

【0027】  
【課題を解決するための手段】本発明の課題は下記構成を採ることによって達成される。

【0028】(1)少なくとも樹脂粒子及び離型剤粒子を塗布/融着させて得られる静電荷現像用トナーに於いて、樹脂粒子が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1、500～20、000の範囲にピーク又はショルダーを有する低分子量成分と50、000～500、000の範囲にピーク又はショルダーを有する高分子量成分からなる樹脂粒子及び着色剤粒子を構成成分とする低分子量成分とのモル比をA/VWとし、該高分子量成分を構成する单量体の構成比が下記式1に示す条件を満足することを特徴とする静電荷現像用トナー。

8  
【0029】(式1)  $5 \geq A_{VW} / AVR \geq 1$

(2)少くとも樹脂粒子及び離型剤粒子を塗布/融着させて得られる静電荷現像用トナーの製造方法に於いて、樹脂粒子が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1、500～20、000の範囲にピーク又はショルダーを有する低分子量成分と50、000～500、000の範囲にピーク又はショルダーを有する高分子量成分からなる樹脂粒子及び着色剤粒子を構成成分とする低分子量成分とのモル比をH/Cとし、該高分子量成分を構成する单量体の構成比が下記式2に示す条件を満足することを特徴とする静電荷現像用トナー。

【0030】(式2)  $2.0 \geq L_C / H_C \geq 0.1$

(3)少くとも樹脂粒子及び離型剤粒子を塗布/融着させて得られる静電荷現像用トナーに於いて、樹脂が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1、500～20、000の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成成分とする低分子量成分とのモル比をB/Cとし、該高分子量成分を構成する单量体の構成比が下記式3に示す条件を満足することを特徴とする静電荷現像用トナー。

【0031】(式3)  $1. 5 \geq L_A / H_A \geq 0. 5$

(4)少くとも樹脂粒子及び離型剤粒子を塗布/融着させて得られる静電荷現像用トナーに於いて、樹脂が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1、500～20、000の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成成分とする低分子量成分とのモル比をD/Cとし、該高分子量成分を構成する单量体の構成比が下記式4に示す条件を満足することを特徴とする静電荷現像用トナー。

【0032】(式4)  $1. 5 \geq L_B / H_B \geq 0. 5$

(5)少くとも樹脂粒子及び離型剤粒子を塗布/融着させて得られる静電荷現像用トナーに於いて、樹脂が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1、500～20、000の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成成分とする低分子量成分とのモル比をE/Cとし、該高分子量成分を構成する单量体の構成比が下記式5に示す条件を満足することを特徴とする静電荷現像用トナー。

【0033】(式5)  $1. 5 \geq L_C / H_C \geq 0. 5$

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、静電荷現像用トナーに於いて、定着加熱部材に対する耐ホットオフセット性能を改良し定着性に優れた、長期に亘って安定した画像を形成することの出来るトナー及びその製造方法を提供するものである。

【0034】又、定着オフセット性能を改良し、定着部材への巻き付きを十分防止することが出来なかった。

【0035】  
【課題を解決するための手段】本発明の課題は下記構成を採ることによって達成される。

【0036】(1)少なくとも樹脂粒子及び離型剤粒子を塗布/融着させて得られる静電荷現像用トナーに於いて、樹脂粒子が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1、500～20、000の範囲にピーク又はショルダーを有する低分子量成分と50、000～500、000の範囲にピーク又はショルダーを有する高分子量成分からなる樹脂粒子及び着色剤粒子を構成成分とする低分子量成分とのモル比をA/VWとし、該高分子量成分を構成する单量体の構成比が下記式1に示す条件を満足することを特徴とする静電荷現像用トナー。

9  
【0037】(式1)  $5 \geq A_{VW} / AVR \geq 1$

(2)少くとも樹脂粒子及び離型剤粒子を塗布/融着させて得られる静電荷現像用トナーの製造方法に於いて、樹脂粒子が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1、500～20、000の範囲にピーク又はショルダーを有する低分子量成分と50、000～500、000の範囲にピーク又はショルダーを有する高分子量成分からなる樹脂粒子及び着色剤粒子を構成成分とする低分子量成分とのモル比をH/Cとし、該高分子量成分を構成する单量体の構成比が下記式2に示す条件を満足することを特徴とする静電荷現像用トナー。

【0038】(式2)  $2.0 \geq L_C / H_C \geq 0.1$

(3)少くとも樹脂粒子及び離型剤粒子を塗布/融着させて得られる静電荷現像用トナーに於いて、樹脂が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1、500～20、000の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成成分とする低分子量成分とのモル比をB/Cとし、該高分子量成分を構成する单量体の構成比が下記式3に示す条件を満足することを特徴とする静電荷現像用トナー。

【0039】(式3)  $1. 5 \geq L_A / H_A \geq 0. 5$

(4)少くとも樹脂粒子及び離型剤粒子を塗布/融着させて得られる静電荷現像用トナーに於いて、樹脂が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1、500～20、000の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成成分とする低分子量成分とのモル比をD/Cとし、該高分子量成分を構成する单量体の構成比が下記式4に示す条件を満足することを特徴とする静電荷現像用トナー。

【0040】(式4)  $1. 5 \geq L_B / H_B \geq 0. 5$

(5)少くとも樹脂粒子及び離型剤粒子を塗布/融着させて得られる静電荷現像用トナーに於いて、樹脂が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1、500～20、000の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成成分とする低分子量成分とのモル比をE/Cとし、該高分子量成分を構成する单量体の構成比が下記式5に示す条件を満足することを特徴とする静電荷現像用トナー。

【0041】(式5)  $1. 5 \geq L_C / H_C \geq 0. 5$

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、静電荷現像用トナーに於いて、定着加熱部材に対する耐ホットオフセット性能を改良し定着性に優れた、長期に亘って安定した画像を形成することの出来るトナー及びその製造方法を提供するものである。

【0042】又、定着オフセット性能を改良し、定着部材への巻き付きを十分防止することが出来なかった。

【0043】  
【課題を解決するための手段】本発明の課題は下記構成を採ることによって達成される。

【0044】(1)少なくとも樹脂粒子及び離型剤粒子を塗布/融着させて得られる静電荷現像用トナーに於いて、樹脂粒子が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1、500～20、000の範囲にピーク又はショルダーを有する低分子量成分と50、000～500、000の範囲にピーク又はショルダーを有する高分子量成分からなる樹脂粒子及び着色剤粒子を構成成分とする低分子量成分とのモル比をA/VWとし、該高分子量成分を構成する单量体の構成比が下記式1に示す条件を満足することを特徴とする静電荷現像用トナー。

4、5に示す条件を満足することを特徴とする静電荷像現象用トナー。

[0021]

1. 5 ≥ LA/HA ≥ 0. 5

1. 5 ≥ LB/HB ≥ 0. 5

1. 5 ≥ LC/HC ≥ 0. 5

(式4)

(式5)

1. 5 ≥ LC/HC ≥ 0. 5

式3中のLAは低分子量成分を構成するスチレン系单量体のモル比を、HAは高分子量成分を構成するスチレン系单量体のモル比を示す。式4中のLBは低分子量成分を構成する(メタ)アクリル酸エステル単量体のモル比を、HBは高分子量成分を構成する(メタ)アクリル酸エステル単量体のモル比を示す。式5中のLCは低分子量成分を構成する酸基を有するビニル系单量体のモル比を、HCは高分子量成分を構成する酸基を有するビニル系单量体のモル比を示す。

[0022] (10) 少なくとも樹脂粒子及び着色剤粒

子を塩析/融着させて得られる静電荷像現象用トナーの

製造方法について、樹脂粒子が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1, 500～20, 000の範囲

にピーク又はショルダーを有するスチレン系单量体、

(メタ)アクリル酸エステル系单量体及び酸基を有するビニル系单量体を構成成分とする低分子量成分の樹脂粒子

と50, 000～500, 000の範囲にピーク又はシ

ョルダーを有するスチレン系单量体、(メタ)アクリル酸エステル系单量体及び酸基を有するビニル系单量体を構

成成分とする高分子量成分の樹脂粒子であり、且つ、前記3、4、5に示す条件を満足することを特徴とする静電荷像現象用トナーの製造方法。

[0023] 上記構成により本発明の効果が得られる理

由については、下記の如く推定される。

[0024] 塩析/融着させて得られるトナーの製造に

於いて、液相中における樹脂粒子の分散安定性は、当該樹

粒子表面に存在する酸性極性基に依存し、樹脂粒子表面に

存在する酸性極性基が多い程度相中で良好な分散安定性

を有する。塩析/融着工程では、まず分散不安定な酸性

極性基を含まない又は酸性極性基の少ない樹脂粒子が塩析

/融着され粒子が形成される。その後、分散安定な酸性

極性基を多量に含む樹脂粒子が、分散不安定な酸性極性基

を含まない又は酸性極性基の少ない樹脂粒子で形成された

粒子の表面に塩析/融着されるため、最終的には、得ら

れるトナー粒子の表面近傍に酸性極性基を多量に有する

樹脂成分及び離型剤成分が隠在することになるためと推

定される。

[0025] 又、トナーを構成する樹脂が酸性極性基を有する場合には、誘電率が高く、優れた帯電特性を有

し、且つ転写材との親和性も高くなるため、優れた低温

定着性を有するものとなる。

[0026] 従って、樹脂の分子量分布、構成比、酸価

及び離型剤の酸価を本発明の構成のごとく最適化するこ

とにより、耐ホットオフセット性能、帯電性能、低温定

着性能、耐久性能等に優れたトナーを得ることが出来

る。

[0027] 以下に本発明の構成を具体的に説明する。

(樹脂及び離型剤の酸価) 本発明の請求項1、2のトナ

ーは、樹脂の酸価が5～50 mg KOH/gであり、離

型剤の酸価が5～50 mg KOH/gであることを特徴

とするものである。

[0028] 本発明の請求項3、4のトナーは、樹脂の

酸価をAVRとし、離型剤の酸価をAVWとするとき、

前記式1に示す条件を満足することを特徴とするもの

である。

[0029] 本発明の請求項5、6のトナーは、樹脂の

低分子量及び/又は高分子量成分中に酸成分を有してお

り、いずれかの成分の酸化が5～50 mg KOH/gで

あることを特徴とするものである。

[0030] (酸価の測定法) 酸価とは、トナー1 g 中

に存在する酸を中和するために必要な水酸化カリウムの

ミリグラム数を示し、いわゆる分子末端等に存在する酸

性極性基の量を示す。

[0031] この酸化は、JISのK0070に規定さ

れた方法にて測定することが出来る。本発明では測定用

溶剤としてトルエン/エタノール(2:1)の混合溶剤

を用いた。

[0032] (樹脂成分を構成する酸基を有するビニル

系单量体のモル比) 本発明の請求項7、8のトナーは、

樹脂の低分子成分を構成する酸基を有するビニル系单量

体のモル比と樹脂の低分子成分を構成する酸基を有する

ビニル系单量体のモル比が、前記式2に示す条件を満足

することを特徴とするものである。

[0033] (樹脂成分を構成する单量体のモル比) 本

発明の請求項9、10のトナーは、低分子量成分を構成

する单量体のモル比と高分子量成分を構成する单量体の

モル比が前記式3、4、5に示す条件を満足することを

特徴とするものである。

[0034] (樹脂の分子量分布) 本発明の樹脂は、少

なくともGPCにて測定された分子量分布で1, 500

～20, 000の範囲にピーク又はショルダーを有する

低分子量成分と分子量分布で50, 000～500, 000の範囲にピーク又はショルダーを有する高分子量成

分からなる。

[0035] 分子量分布で1, 500～20, 000の範囲にピー

ク又はショルダーを有することにより耐ホットオフセ

ット性能向上させる。

[0036] (樹脂の分子量測定) 本発明の樹脂の分子

量はGPC(ガルバニメーションクロマトグラフィ

ー)で測定する。

[0037] GPCによる樹脂の分子量測定溶媒には、

テトラハイドロフランを用いた。具体的測定は以下のよ

うにして行う。測定用樹脂1 mgに対してテトラハイド

ロフラン溶媒を1 mL加え、室温にてマグネットスタ

ーラー等を用いて攪拌を行い、樹脂を充分に溶解し、ボ

アサイズ0. 45～0. 50 μmのメンブランフィルタ

ーで通過してGPC測定用試料を作製する。ついで、G

PCの測定カラムを40°Cに加熱安定させた後、テトラ

ハイドロフランを毎分1 mLの速さで流し、1 mg/m

Lの濃度の測定試料を100 μL注入して測定する。

[0038] 測定カラムは、市販のポリスチレンジェル

カラムを組合せて使用することが好ましい。例えば、昭

和電工製のShodex GPC KF-801、8

02、803、804、806、807の組合せや、東

ソー社製のTSK gel G1000H、G2000H、G3000H、G4000H、G5000H、G6000H、G7000H、TSK guard column nの組合せ等を挙げることが出来る。又、検出器として

は、屈折率検出器(1R検出器)、あるいはUV検出器

を用いること良い。

[0039] 本発明の樹脂の分子量はスチレン樹脂換算

分子量で表す。スチレン樹脂換算分子量はスチレン樹脂

分子量で求める。スチレン樹脂換算分子量はスチレン樹脂換算分子量で

線から求める。スチレン樹脂換算分子量はスチレン樹脂換算分子量で

分子量で求める。スチレン樹脂換算分子量はスチレン樹脂換算分子量で

ウム、カルシウム、バリウム等の金属原子である。

[0041] 又、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属

塩の塩を構成するものとしては、塩素塩、臭素塩、汎素

塩、炭酸塩、硫酸塩等が挙げられる。

[0042] 更に、水に無限溶解する有機溶媒として

は、例えはメタノール、エタノール、1-ブロノール

、2-ブロノール、エチレングリコール、グリセリン

、アセトン等が挙げられるが、好ましくは炭素数3以

下のメタノール、エタノール、1-ブロノール、2-

ブロノールが挙げられる。

[0043] 本発明の塩析/融着を行った場合、塩析剤を

添加した後に放置する時間と時間が短くなる

ほど好ましくは2～5°Cである。

[0044] 又、塩析剤を樹脂粒子のガラス転移温度

以下に加熱することで塩析を行なうと同時に融着を

行う工程である。

[0045] この工程では、水に無限溶解する有機溶媒

を添加し、樹脂粒子のガラス転移温度を実質的に下げ

ることで融着を効果的に行う手法を使用しても良い。

[0046] 本発明の製造方法では、樹脂粒子、着色剤

粒子及び離型剤粒子の凝集一次粒子を形成した後に融着

粒子と離型剤粒子の離型剤凝集二次粒子を形成する

工程が、離型剤による離型剤の離型と離型剤

離型剤の離型が同時に進行し、トナー粒子を調製するため、トナー

を安定して得ることが出来るものと推定する。

[0047] ここで、離型剤であるアルカリ金属原素及び

アルカリ土類金属原素としてはリチウム

、カリウム、ナトリウム等の金属原素が挙げられ、ア

ルカリ土類金属原素としてはマグネシウム、カルシウ

ム、ストロンチウム、バリウム等の金属原素が挙げられ

る。中でも好ましくはカリウム、ナトリウム、マグネシ

ウム等が挙げられる。

[0048] 例えれば、芳香族系ビニル单量体、(メタ

フェノール)を有することにより耐ホットオフセ

ット性能向上させる。

[0049] 本発明の樹脂の分子量測定には、特に限定され

るものではなく、従来公知のラジカル重合性单量体を用いるこ

とが出来る。

[0050] 例えれば、芳香族系ビニル单量体、(メタ

フェノール)を有することにより耐ホットオフセ

ット性能向上させる。

[0051] GPCによる樹脂の分子量測定溶媒には、

テトラハイドロフランを用いた。具体的測定は以下のよ

うにして行う。測定用樹脂1 mgに対してテトラハイド

ロフラン溶媒を1 mL加え、室温にてマグネットスタ

ーラー等を用いて攪拌を行い、樹脂を充分に溶解し、ボ

アサイズ0. 45～0. 50 μmのメンブランフィルタ

ーで通過してGPC測定用試料を作製する。ついで、G

PCの測定カラムを40°Cに加熱安定させた後、テトラ

ハイドロフランを毎分1 mLの速さで流し、1 mg/m

Lの濃度の測定試料を100 μL注入して測定する。

[0052] 测定カラムのアルカリ金属塩及びアルカリ土類

金属塩の塩を構成するものとしては、塩素塩、臭素塩、汎素

塩、炭酸塩、硫酸塩等が挙げられる。



ロキシプロピルトリメトキシシラン、マークリシドキシリメトリトキシシラン、マークルカトプロピルトリメトキシシラン、マークルカトプロピルトリエトキシリシラン、マークレアドプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【00891】チタンカッティング剤としては、例えば、味の素社製の市販品ブレンジタットS、9S、38S、41B、46B、55、138S、238S等、日本曹達社製の市販品A-1、B-1、TOT、TST、TAA、TAT、TLA、TOG、TBSTA-400、TTS、TOA-30、TSDMA、TTAB、TOP等が挙げられる。

【00901】アルミニウムカップリング剤としては、例えば、味の素社製のブレンジクトAL-M等が挙げられる。

【0091】これらの表面改質剤は着色剤100部に対して0.01～2.0部添加することが好ましく、さらに好ましくは0.1～5部である。

【0092】**〔離型剤〕**本発明のトナーを構成する離型剤を有する離型剤としては、例えば、離型性処理された低分子量ポリエチレン（数平均分子量=1,000～9,000）、離型性処理された低分子量ポリプロピレン（数平均分子量=1,000～9,000）、離型性処理された低分子量ポリエチレン（数平均分子量=1,000～9,000）等が挙げられる。

【0093】酸化ワックスとしては、例えば、サゾールワックスのタイプA1、A2、A3、A1.4等が挙げられる。

【0094】又、離型剤はカルボキシル基を含むことが好ましい。ここで、上記離型剤に、低分子量ポリエチレン（数平均分子量=1,500～9,000）、低分子量ポリプロピレン（数平均分子量=1,500～9,000）を併用することも出来る。

【0095】離型剤粒子は、水系媒体中に分散された状態で用いられる。離型剤粒子の分散液は界面活性剤が溶解されてなる水系媒体中に離型剤を添加し、加熱下に乳化分散させ、アルカリを添加して水素イオン濃度を調節することにより調製することが出来る。乳化分散する際の加熱温度は、離型剤の軟化点以上にすることが好ましい。

【0096】**〔添加剂〕**本発明のトナーは、着色剤、離型剤以外に種々の機能を付与するとの出来る添加剂を加えてよい。具体的には荷電抑制剤等が挙げられる。

【0097】これららの添加剂は、樹脂粒子を乳化混合する段階で添加する方法、藝術工芸で樹脂粒子と着色剤粒子及び離型剤粒子と同時に添加する方法、出来上がったトナーに直接添加する方法等種々の方法で添加することが出来る。好ましい方法としては、前記の樹脂粒

が挙げられる。

【0098】添加剂として使用する荷電抑制剤は公知の物で、且つ、水中に分散することが出来る物を使用することが好ましい。具体的にはニクロシン系染料、ナフテシラン又は高級脂肪酸の金属塩、アルコキシル化アミン、第4級アンモニウム塩化合物、アソ系金属錯体、セリチル酸金属塩、あるいはその金属錯体等が挙げられる。

【0099】なお、荷電抑制剤は、分散した状態での数平均一次粒径が1.0～5.00nm程度のものが好ましい。

【0100】（離過、洗浄工程）基材/離着工程で得られた水系媒体中のトナー粒子を過濾し、洗浄水で洗浄を行ひ、トナー粒子に付着している界面活性剤や離型剤等の不純物を除去する。この工程で使用する離過、洗浄機は特に限定されないが、例えば遠心分離機、スッチューフィルターブレス等が使われる。

【0101】（乾燥工程）離過、洗浄後のトナー粒子は乾燥される。この工程で使用する乾燥機は特に限定されないが、例えば、スプレードライヤー、減圧乾燥機、真空乾燥機、静電式脈動乾燥機、運動式脈動乾燥機、流動槽式乾燥機、回転式乾燥機、攪拌式乾燥機等が使われる。乾燥後のトナー100部中の水分量は5部以下が好ましいが、2部以下にすることがさらによい。

【0102】**〔粉碎工程〕**本工程は特に必要ない場合もあるが、トナー粒子が乾燥後に弱い凝聚状態になる場合もあるので、その際には例えば、ジェットミル、ヘンシエルミキサー、コーヒーミル等の解碎装置を使用してトナー粒子の凝集を解碎してもよい。

【0103】**〔トナー化工程〕**トナー化工程は上記で得られたトナー粒子をそのまま使用しても良いが、例えば流動性、帶電性、クリーニング性の改良を行うことを目的として、後記の外添剤を添加しても良い。

【0104】外添剤を添加する設備としては、特に限定されないが、例えば、ターピュラーミキサー、ヘンシエルミキサー、ナワターミキサー、V型混合機等の公知の混合機を使用することが出来る。

【0105】又、本発明のトナーは磁性あるいは非磁性一成分として単独で使用しても良く、キャリア等の磁性粒子と混合して二成分現像剤として使用しても良い。

【0106】**〔外添剤〕**外添剤としては特に限定されるものでは無く、種々の無機微粒子、有機微粒子及び滑剤を使用することが出来る。

【0107】無機微粒子としては、從来公知の物を使用することが出来る。具体的にはシリカ、チタン、アルミニウム（関東化学社製）5.6gを入れ、イオン交換水4.0Lを加え、室温下搅拌溶解する。これを、「アニ

オノ界面活性剤溶液A」とした。

【0108】シリカ微粒子としては、例えば、日本エロジル社製の市販品R-805、R-809、R-812、R-972、R-974、R-976、ヘキスト社製の市販品HVK-2150、H-200、キャボット

社製の市販品TS-530、TS-610、TS-72、0、H-5、MS-5等が挙げられる。

【0109】チタン微粒子としては、例えば、日本エロジル社製の市販品T-604、T-805、ティカ社製の市販品MT-100B、MT-100S、MT-500B、MT-600、MT-600SS、JA-1、富士チタン社製の市販品TA-300SI、TA-500、TAF-130、TAF-510、TAF-510T、出光興産社製の市販品IT-S、IT-OA、IT-OB、IT-OC等が挙げられる。

【0110】アルミニウム微粒子としては、例えば、日本エロジル社製の市販品RFY-C、C-604、石原産業社製の市販品TTO-55等を挙げることが出来る。

【0111】有機微粒子としては、数平均一次粒径が1.0～2.00nm程度の球形の有機微粒子を使用することが好ましい。具体的な例としてはステレンやメチルメタクリレート等の单体重合体等が挙げられる。

【0112】滑剤としては、例えば、高級脂肪酸の金属塩を使用することが好ましい。具体的な例としてはステアリン酸の亜鉛、アルミニウム、銅、マグネシウム、カルシウム等の塩が挙げられる。

【0113】これらの外添剤の添加量は、トナー100部に対して0.1～5部程度が好ましい。

【0114】**〔実施例〕**以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

【0115】**〔着色剤粒子分散液の作製〕**内容積2.0Lの樹脂容器に、アデカラーブルズ-90（旭電子社製n-ドテルヒル硫酸ナトリウム）を0.90kgと純水1\*

mlを加え、室温下搅拌溶解する。この溶液に、搅拌下、リガル330R（キャボット社製バー・ブレーカー）1.20kgを徐々に加え、添加後1時間よく搅拌する。ついで、サンダーラインダー（液体型分散機）を用いて、1.8時間連続分散する。

【0116】分散後、大塚電子社製の電気浴動光散乱光度計ELS-800を用いて、上記分散液の粒径を測定した結果、粒径は質量平均径で11.8nmであった。

又、静置乾燥による質量法で測定した上記分散液の固形分濃度は16.5質量%であった。この分散液を「着色剤分散液1」とした。

【0117】**〔離型剤粒子分散液の作製〕**酸化性低分子量ポリプロピレン（酸価=4.2、数平均分子量=3,000）1.05kgを、界面活性剤（ニルフェノキシタノール）の水溶液2.45kgに添加し、水酸化カリウムを用いてpHを9に調整する。

【0118】この系を、加压下において前記酸化性低分子量ポリプロピレンの軟化点以上の温度に昇温して、当該酸化性低分子量ポリプロピレンの乳化分散処理を行うことにより、固形分3.0質量%の離型剤粒子の分散液を作製する。この分散液を「離型剤粒子分散液1」とした。

【0119】得られた「離型剤粒子分散液1」中における離型剤粒子の平均粒径を、大塚電子社製の電気浴動光散乱光度計ELS-800を用いて測定したところ、数平均一次粒径は1.22nmであった。

【0120】又、酸価の異なる酸化性低分子量ポリプロピレンを用いた他は同様にして乳化分散処理を行い、「離型剤粒子分散液2～6」を作製した。作製した離型剤粒子分散液中の離型剤粒子の酸価、数平均分子量、数平均一次粒径を表1に示す。

### [表1]

離型剤粒子分散液番号	酸価	数平均分子量	数平均一次粒径 (nm)
離型剤粒子分散液1	4.2	3,000	122
離型剤粒子分散液2	7.3	3,000	120
離型剤粒子分散液3	15.3	3,000	118
離型剤粒子分散液4	25.4	3,000	121
離型剤粒子分散液5	47.2	3,000	123
離型剤粒子分散液6	55.7	3,000	119

【0121】**〔低分子量樹脂粒子分散液の作製〕**1.0Lステンレスボットに、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（関東化学社製）5.6gを入れ、イオン交換水4.0Lを加え、室温下搅拌溶解する。これを、「アニ

オノ界面活性剤溶液A」とした。

【0122】**〔低分子量樹脂粒子分散液の作製〕**1.0Lステンレスボットに、ニューコール（関東化学社製）2.26, 5.6を加え、イオン交換水2.0Lを加え、室温下搅拌溶解する。これを、「開始剤溶液C」とした。

【0123】1.0Lボーローポットに、過硫酸カリウム（関東化学社製）2.26, 5.6を入れ、イオン交換水5.65C（日本乳化剤社製）1.5gを入れ、イオン交換水4.0Lを加え、室温下搅拌溶解する。これを、「ノニアオノ界面活性剤溶液B」とした。

【0124】2.0Lボーローポットに、過硫酸カリウム（関東化学社製）2.26, 5.6を入れ、イオン交換水1.0Lを加え、室温下搅拌溶解する。これを、「開始剤溶液D」とした。

【0125】温度センサー、冷却管、室温導入装置を付けた1.0Lのグラスライニング反応釜に、「アニオ

ンオノ界面活性剤溶液A」と「ノニアオノ界面活性剤溶液B」を入れ、搅拌を開始する。ついで、イオン交換水4.0Lを加える。

[0126]について、加熱を開始し、液温度が7.5°Cになつたところで、「開始剤溶液C」を添加する。その後、液温度を7.5°C±1°Cにまで制御しながら、ステレン1.0 k g、アクリル酸n-ブチル0.80 k g、メタクリル酸9.6 g及びt-ドデシルメルカバタン5.5 gを投入する。

[0127]さらに、液温度を7.8°C±1°Cに上げて、7時間加熱搅拌を行う。その後、液温度を4.0°C以下に冷却し搅拌を停止する。この液をポールフィルターで濾過し、「低分子量樹脂粒子分散液1」を作製した。この分散液を「ラテックス1」とした。

[0128]「ラテックス1」を一部分取り、分散液中分散液を「ラテックス1」とした。

[0129]上記反応において、ステレン、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸、過硫酸カリウム及びt-ドデシルメルカバタンの使用量を変更した以外は同様にして、酸価の異なる低分子量樹脂粒子を含む「低分子量樹脂粒子分散液2~9」を作製した。この低分子量樹脂粒子分散液を「ラテックス2~9」とした。「ラテックス2~9」についても上記同様に分散液中の樹脂粒子の酸価、GPCによる分子量分布のピーク、質量平均粒径を測定した。これらについて、表2、3にまとめて示す。

[表2]

ラテックス番号	質量平均粒径を測定したところ、酸価=3.6、GPC*			
	使用量 スチレン (kg)	アクリル酸n-ブチル (kg)	メタクリル酸 (g)	過硫酸カリウム t-ドデシルメルカバタン (g)
ラテックス1	15.10	0.80	95	226.5
ラテックス2	14.30	1.60	95	224.4
ラテックス3	12.16	2.40	144.0	226.3
ラテックス4	12.70	3.20	95	220.1
ラテックス5	12.94	3.20	160	220.3
ラテックス6	11.98	3.20	1120	223.2
ラテックス7	11.84	4.00	160	218.2
ラテックス8	10.95	4.00	1440	222.0
ラテックス9	6.24	8.00	1760	212.3

※※[表3]

ラテックス番号	樹脂粒子物性 GPCによる 平均粒径			
	酸価 (mgKOH/g)	ビーグ位置 (nm)	スチレン (kg)	アクリル酸n-ブチル (kg)
ラテックス1	3.6	10,200	123	
ラテックス2	3.8	11,400	118	
ラテックス3	58.6	10,400	125	
ラテックス4	3.9	12,800	119	
ラテックス5	6.5	11,500	122	
ラテックス6	45.5	11,900	120	
ラテックス7	6.4	12,400	123	
ラテックス8	58.7	11,800	117	
ラテックス9	71.7	13,900	121	

※※[表3]

[0131]〈高分子量樹脂粒子分散液の作製〉新たに1.0Lステンレスボットに、ドデシルベンゼンスルホ酸ナトリウム(関東化学社製)5.6 gを入れ、イオン交換水4.0 Lを加え、室温下溶解する。これを、「ニアノン界面活性剤溶液B」とした。

[0133]1.0Lステンレスボットに、ニューヨーカル5.65 C(日本乳化剤社製)1.5 gを入れ、イオン交換水4.0 Lを加え、室温下溶解する。これを、「ニアノン界面活性剤溶液E」とした。

[0134]2.0Lボーローボットに、過硫酸カリウム(関東化学社製)2.07.0 gを入れ、イオン交換水1.0 L、80 k g、メタクリル酸9.6 g及びt-ドデシル

\*ピーグ位置=1.0, 2.00、質量平均粒径=1.23 nmであった。

入する。

[0137]その後、液温度を7.2°C±2°Cに制御して、6時間加熱を行う。さらに、液温度を7.8°C±2°Cに上げて、1.3時間加熱を行う。

[0138]その後、液温度を4.0°C以下に冷却し停止する。この溶液をポールフィルターで濾過し、「高分子量樹脂粒子分散液10」を作製する。この分散液を「ラテックス10」とした。

[0139]「ラテックス10」を一部取り、分散液の酸価、GPCによる分子量分布のピーク、質量平均粒径を測定した。これらについて、表2、3にまとめて示す。

[0140]上記反応において、スチレン、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸、過硫酸カリウム、t-ドデシルメルカバタンの使用量を変更した以外は同様にして、酸価の異なる高分子量樹脂粒子を含む「高分子量樹脂粒子分散液1~9」を作製した。この分散液を「ラテックス1~19」とした。

[0141]「ラテックス1~19」についても上記同様に分散液中の樹脂粒子の酸価、GPCによる分子量分布のピーク、質量平均粒径を測定した。これらについて、表4、5にまとめて示す。

[0142]【表4】  
[0143]

ラテックス番号	樹脂粒子物性 GPCによる 平均粒径			
	酸価 (mgKOH/g)	ビーグ位置 (nm)	スチレン (kg)	アクリル酸n-ブチル (kg)
ラテックス10	15.10	0.80	95	207.0
ラテックス11	13.50	2.40	95	203.1
ラテックス12	12.48	2.40	1120	205.9
ラテックス13	12.70	3.20	95	201.1
ラテックス14	12.64	3.20	160	201.3
ラテックス15	12.16	3.20	640	202.6
ラテックス16	11.58	3.20	1120	203.9
ラテックス17	11.36	3.20	1440	204.8
ラテックス18	11.84	4.00	160	199.3
ラテックス19	9.44	4.80	1760	201.8

※※[表5]

ラテックス番号	樹脂粒子物性 GPCによる 平均粒径			
	酸価 (mgKOH/g)	ビーグ位置 (nm)	スチレン (kg)	アクリル酸n-ブチル (kg)
ラテックス10	3.8	254.700	116	
ラテックス11	3.8	239.700	115	
ラテックス12	44.3	262.800	118	
ラテックス13	3.7	227.400	113	
ラテックス14	6.3	248.300	117	
ラテックス15	26.1	266.900	115	
ラテックス16	44.6	284.400	112	
ラテックス17	57.7	242.900	119	
ラテックス18	6.2	228.600	116	
ラテックス19	70.2	245.500	113	

※※[表5]

波F」とした。

[0135]温度センサー、冷却管、塗素導入装置、機能形バッフルを付けた1.00Lのグラスライニング反応釜(翼はファウドラー翼)に、「アニオニン界面活性剤溶液D」と「ニアノン界面活性剤溶液E」とを入れ、溶液の搅拌を開始する。ついで、イオン交換水4.4.0 Lを投入する。

[0136]ついで、溶液の加熱を開始し、液温度が7.0°Cになつたところで、「開始剤溶液F」を添加する。

この後、ステレン1.5.10 k g、アクリル酸n-ブチル0.80 k g、メタクリル酸9.6 g及びt-ドデシル

\*[0140]上記反応において、スチレン、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸、過硫酸カリウム、t-ドデシルメルカバタンの使用量を変更した以外は同様にして、酸価の異なる高分子量樹脂粒子を含む「高分子量樹脂粒子分散液1~9」を作製した。この分散液を「ラテックス1~19」とした。

[0141]「ラテックス1~19」についても上記同様に分散液中の樹脂粒子の酸価、GPCによる分子量分布のピーク、質量平均粒径を測定した。これらについて、表4、5にまとめて示す。

[0142]【表4】  
[0143]

ラテックス番号	樹脂粒子物性 GPCによる 平均粒径			
	酸価 (mgKOH/g)	ビーグ位置 (nm)	スチレン (kg)	アクリル酸n-ブチル (kg)
ラテックス10	15.10	0.80	95	207.0
ラテックス11	13.50	2.40	95	203.1
ラテックス12	12.48	2.40	1120	205.9
ラテックス13	12.70	3.20	95	201.1
ラテックス14	12.64	3.20	160	201.3
ラテックス15	12.16	3.20	640	202.6
ラテックス16	11.58	3.20	1120	203.9
ラテックス17	11.36	3.20	1440	204.8
ラテックス18	11.84	4.00	160	199.3
ラテックス19	9.44	4.80	1760	201.8

※※[表5]

ラテックス番号	樹脂粒子物性 GPCによる 平均粒径			
	酸価 (mgKOH/g)	ビーグ位置 (nm)	スチレン (kg)	アクリル酸n-ブチル (kg)
ラテックス10	3.8	254.700	116	
ラテックス11	3.8	239.700	115	
ラテックス12	44.3	262.800	118	
ラテックス13	3.7	227.400	113	
ラテックス14	6.3	248.300	117	
ラテックス15	26.1	266.900	115	
ラテックス16	44.6	284.400	112	
ラテックス17	57.7	242.900	119	
ラテックス18	6.2	228.600	116	
ラテックス19	70.2	245.500	113	

ラテックス番号	樹脂粒子物性 GPCによる 平均粒径			
	酸価 (mgKOH/g)	ビーグ位置 (nm)	スチレン (kg)	アクリル酸n-ブチル (kg)
ラテックス10	15.10	0.80	95	207.0
ラテックス11	13.50	2.40	95	203.1
ラテックス12	12.48	2.40	1120	205.9
ラテックス13	12.70	3.20	95	201.1
ラテックス14	12.64	3.20	160	201.3
ラテックス15	12.16	3.20	640	202.6
ラテックス16	11.58	3.20	1120	203.9
ラテックス17	11.36	3.20	1440	204.8
ラテックス18	11.84	4.00	160	199.3
ラテックス19	9.44	4.80	1760	201.8

※※[表5]

ラテックス番号	樹脂粒子物性 GPCによる 平均粒径			
	酸価 (mgKOH/g)	ビーグ位置 (nm)	スチレン (kg)	アクリル酸n-ブチル (kg)
ラテックス10	3.8	254.700	116	
ラテックス11	3.8	239.700	115	
ラテックス12	44.3	262.800	118	
ラテックス13	3.7	227.400	113	
ラテックス14	6.3	248.300	117	
ラテックス15	26.1	266.900	115	
ラテックス16	44.6	284.400	112	
ラテックス17	57.7	242.900	119	
ラテックス18	6.2	228.600	116	
ラテックス19	70.2	245.500	113	

ラテックス番号	樹脂粒子物性 GPCによる 平均粒径			
	酸価 (mgKOH/g)	ビーグ位置 (nm)	スチレン (kg)	アクリル酸n-ブチル (kg)
ラテックス10	15.10	0.80	95	207.0
ラテックス11	13.50	2.40	95	203.1
ラテックス12	12.48	2.40	1120	205.9
ラテックス13	12.70	3.20	95	201.1
ラテックス14	12.64	3.20	160	201.3
ラテックス15	12.16	3.20	640	202.6
ラテックス16	11.58	3.20	1120	203.9
ラテックス17	11.36	3.20	1440	204.8
ラテックス18	11.84	4.00	160	199.3
ラテックス19	9.44	4.80	1760	201.8

※※[表5]

ラテックス番号	樹脂粒子物性 GPCによる 平均粒径			
酸価 (mgKOH/g)	ビーグ位置 (nm)	スチレン (kg)	アクリル酸n-ブチル (kg)	



<tbl\_r cells="

净した。

【0148】上記で洗浄を完了した「ウエットケーキ状の非球形粒粒子」を、又ツチエより取り出し、全紙バット一枚に、細かく碎きながら広げる。グラフト紙で覆いをかけた後、40℃の送風乾燥機で10時間乾燥した。

【0149】乾燥を完了した「ブロック状の非球形粒粒子」を、ヘンシェル粉碎器で解碎し「非球形粒粒子」を得た。

【0150】〈トナーの作製〉上記「非球形粒粒子」10.0部に対し「水性シリカ」(一次粒平均粒径=1.2mm)0.8部を添加して「トナー-1」を作製した。

【0151】前記、〈樹脂粒子、着色剤粒子及び離型剤粒子の塩析／離着工程〉において、低分子量樹脂粒子を\*

\*含有するラテックスと高分子量樹脂粒子を含有するラテックスと離型剤粒子分散液の組み合わせを変えた以外は同様にして、「トナー-2～20」を作製した。このラテックス及び離型剤粒子分散液の組み合わせを表6に示す。

【0152】又、表7には樹脂の離型剤(AVR)、離型剤の離型剤(AVW)、離型剤の離型剤と樹脂の離型剤の比(AVW/AVR)、酸基を有するビニル系单量体のモル比(LC/HC)、ステレン系单量体のモル比(LA/HA)、(メタ)アクリル酸エチル单量体のモル比(LB/HB)をあわせて示した。

【0153】

【表6】

トナー番号	離型剤粒子 ラテックス番号	高分子量成分 ラテックス番号	樹脂表面 AVR	離型剤粒子 分散液番号
トナー-1	5	14	6.3	1
トナー-2	5	6.5	6.5	2
トナー-3	5	6.5	6.3	5
トナー-4	5	6.5	6.3	6
トナー-5	6	16	44.6	45.3
トナー-6	4	3.9	14	6.3
トナー-7	4	3.9	16	44.6
トナー-8	4	3.9	15	44.5
トナー-9	8	58.7	12	44.3
トナー-10	7	6.4	11	3.8
トナー-11	5	6.5	13	3.7
トナー-12	5	6.5	17	57.7
トナー-13	5	6.5	17	57.7
トナー-14	5	6.5	17	57.7
トナー-15	4	3.9	13	3.7
トナー-16	2	3.8	18	6.2
トナー-17	1	3.6	19	70.2
トナー-18	3	58.6	15	25.1
トナー-19	1	3.5	19	70.2
トナー-20	9	71.7	10	3.8
				58.1
				4

【0154】

【表7】

【0155】〈現像剤の作製〉「トナー-1～20」とスチレンアクリル樹脂を被覆した本体平均粒径が4.4μmのフェライトキャリアとを混合し、フェライトキャリア100部に対してトナーが9部になるように「現像剤1～20」を調製し、印字評価用に使用した。\*

(現像条件)

【0156】

【0157】

【0158】

【0159】

【0160】

【0161】

【0162】

【0163】

【0164】

【0165】

【0166】

【0167】

【0168】

【0169】

【0170】

【0171】

【0172】

【0173】

【0174】

【0175】

【0176】

【0177】

【0178】

【0179】

【0180】

【0181】

【0182】

【0183】

【0184】

\*【0156】(評価)このようにして得た「現像剤1～20」をコニカ株式会社製デジタル複数機Konica 7060改造機に装着し評価した。評価条件は下記に示す条件である。

【0157】

【0158】

【0159】

【0160】

【0161】

【0162】

【0163】

【0164】

【0165】

【0166】

【0167】

【0168】

【0169】

【0170】

【0171】

【0172】

【0173】

【0174】

【0175】

【0176】

【0177】

【0178】

【0179】

【0180】

【0181】

【0182】

【0183】

【0184】

30

40

50

60

70

80

90

100

110

120

130

140

150

160

170

180

190

200

210

220

230

240

250

260

270

280

290

300

310

320

330

340

350

360

370

380

390

400

410

420

430

440

450

460

470

480

490

500

510

520

530

540

550

560

570

580

590

600

610

620

630

640

650

660

670

680

690

700

710

720

730

740

750

760

770

780

790

800

810

820

830

840

850

860

870

880

890

900

910

920

930

940

950

960

970

980

990

1000

1010

1020

1030

1040

1050

1060

1070

1080

1090

1100

1110

1120

1130

1140

1150

1160

1170

1180

1190

1200

1210

1220

1230

1240

1250

1260

1270

1280

1290

1300

1310

1320

1330

1340

1350

1360

1370

1380

1390

1400

1410

1420

1430

1440

1450

1460

1470

1480

1490

1500

1510

1520

1530

1540

1550

1560

1570

1580

1590

1600

1610

1620

1630

1640

1650

1660

1670

1680

1690

1700

1710

1720

1730

1740

1750

1760

1770

1780

1790

1800

1810

1820

1830

1840

1850

1860

1870

1880

1890

の環境において、定着率及び定着オフセットの評価を行つた。

〔0163〕評価方法を下記に、評価結果を表8に示す。

#### 〈評価方法〉

(1) 画像濃度：2.0 mm×2.0 mmのベータ黒画像部について、マクベス反射濃度計「RD-918」を用いて白地部に対する相対画像濃度を測定した。

〔0164〕濃度変化が0.10以内であれば画質変化は少なく帶電量は安定しているといえる。

〔0165〕(2) カブリ濃度：印字されていない白紙について、マクベス反射濃度計「RD-918」を用いて2.0ヶ所の絶対画像濃度を測定して平均し、白紙濃度とする。次に評価形成画像の白地部分について、同様に2.0ヶ所の絶対画像濃度を測定して平均し、この平均濃度から白紙濃度を引いた値をカブリ濃度として評価し

た。

〔0166〕カブリ濃度が0.10以下であれば、カブリは実用的に問題ないといえる。

(3) 定着率：定着画像のハッチ部についてマクベス反射濃度計「RD-918」により画像濃度を測定する。

画像濃度は、白紙に対する相対濃度とし、濃度1.00±0.05のハッチ部を測定部として選定する。この測定部を、平継りの晒し木綿を用いて、1 cm<sup>2</sup>当たり2.8 gの荷重にて14回擦る。擦り後に測定部の画像濃度を測定し、擦り前後の濃度比を定着率とした。

\* [0167] 定着率は8.0%以上であれば実用上問題ない程度といえる。

(4) 定着オフセット評価：搬送方向に対して垂直方向に5 mm幅のベータ帶状画像を有するA4画像を縦送りで10,000枚輸送した後に、搬送方向に対して垂直に2.0 mm幅のハーフトーン画像を有するA4画像を横送りで10,000枚連続して搬送し、いったん休止する。一転機械を停止した後に、再度機械を立ち上げ、最初の一枚目に発生する定着オフセット現象による画像上の汚れの有無及びパッドの汚れの状態を下記評価基準で目視評価した。評価ランクを下記に示す。

[0168]・評価ランク

ランクA：画像上に汚れは無く、パッドも殆ど汚れが無い

ランクB：画像上に汚れは発生していないが、パッドに汚れが蓄積している

ランクC：画像上に極めて汚れが発生（実用上問題なし）

ランクD：画像上に軽微な汚れが発生（実用上若干問題有り）

ランクE：画像上に汚れがあり、実用に適さない

画像濃度、カブリ、定着率、定着オフセットの評価結果を表8に示す。

〔0169〕

[表8]

実施例番号	トナー番号	1枚目 画像濃度 カブリ 画像濃度 カブリ	50,000枚目		定着率 (%)	定着オフセット 評価ランク
			カブリ	画像濃度		
実施例1	トナ-1	1.39 0.000	1.37 0.003	91 B		
実施例2	トナ-2	1.40 0.000	1.38 0.003	90 B		
実施例3	トナ-3	1.40 0.000	1.38 0.004	89 A		
実施例4	トナ-4	1.39 0.000	1.37 0.006	89 A		
実施例5	トナ-5	1.39 0.000	1.35 0.005	94 A		
実施例6	トナ-6	1.40 0.000	1.35 0.006	87 A		
実施例7	トナ-7	1.39 0.000	1.35 0.006	88 B		
実施例8	トナ-8	1.40 0.000	1.36 0.005	87 A		
実施例9	トナ-9	1.40 0.000	1.34 0.006	92 C		
実施例10	トナ-10	1.39 0.000	1.36 0.005	93 B		
実施例11	トナ-11	1.40 0.000	1.36 0.005	91 B		
実施例12	トナ-12	1.39 0.000	1.35 0.005	84 B		
実施例13	トナ-13	1.40 0.000	1.36 0.005	86 A		
実施例14	トナ-14	1.40 0.000	1.35 0.006	85 A		
実施例15	トナ-15	1.40 0.000	1.36 0.007	83 A		
実施例16	トナ-16	1.39 0.000	1.36 0.006	84 A		
実施例17	トナ-17	1.40 0.000	1.35 0.007	82 B		
比較例1	トナ-18	1.39 0.000	1.23 0.014	73 D		
比較例2	トナ-19	1.39 0.000	1.25 0.013	67 D		
比較例3	トナ-20	1.40 0.000	1.23 0.015	70 E		

フロントページの続き

〔72〕発明者 河野 誠式  
東京都／王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AB03 CA04 CA13  
DA06 DA10 BA06 BA07 BA10

〔0170〕  
【第4章】本発明によるトナー及びその製造方法  
は、静電荷導電性トナーにおいて、加熱部材に対する

耐ホットオフセット性を改良し定着性に優れた、長期に亘って安定した画像を形成出来る優れた効果を有する。